Zur Kenntnis der Chinazoline.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM MONTAG, DEN 27. JULI 1891,

VON

ROBERT JANSEN.
AUS DÜSSELDORF.

OPPONENTEN:

Herr cand. phil. FRITZ DAMEROW.
Herr cand. techn. CARL SCHULZE.
Herr Dr. phil. C. HARRIES.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

Seinen teuren Eltern

gewidmet

vom Verfasser.

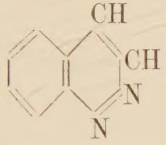
Digitized by the Internet Archive
in 2026

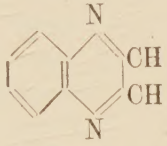
https://archive.org/details/IA41535703_0093

Einleitung.

Bereits vor einigen Jahren hat man zwei Reihen isomerer aromatischer Basen entdeckt, welche hinsichtlich ihrer Struktur in naher Beziehung zum Chinolin stehen.

Die einfachsten Vertreter dieser Basen sind

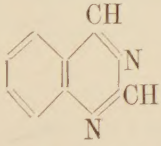




Cinnolin[1]) und Chinoxalin[2])[3]),

die sich vom Chinolin dadurch unterscheiden, dass ein Stickstoffatom an Stelle einer dreiwertigen Methingruppe in die ortho- bezüglich in die para-Stellung zum Stickstoff des Chinolins eingetreten ist.

Eine dritte Reihe isomerer Basen konnte sich von der Grundsubstanz



herleiten, welche die beiden Stickstoffatome in Metastellung enthält.

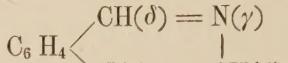
A. Weddige[4]) hat 1885 durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Amidobenzamid die ersten sauerstoffhaltigen Derivate dieser Base erhalten.

Durch seine weiteren Untersuchungen mit M. Körner[5]) vermehrte sich die Zahl derartiger Verbindungen, das „Chinazolin“ selber vermochte er nicht darzustellen.

---

[1]) V. von Richter. Ber. d. chem. Ges. 16. 677.
[2]) A. Körner, A. dei Lincei, Trans. 8, 219-222.
[3]) O. Hinsberg. Ber. d. chem. Ges. 17. 318. 18. 1228. 2870. 19. 483.
[4]) A. Weddige. Journal f. pr. Ch. N. F. 31. 124.
[5]) M. Körner. Journal f. pr. Ch. N. F. 36. 155.

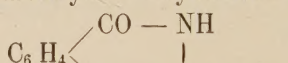
Im Folgenden werde ich mich der von Weddige[1]) eingeführten Nomenclatur bedienen. Er nannte die Base Chinazolin und bezeichnete die Stellungen am stickstoffhaltigen Kerne mit α, β, γ, δ im Sinne des folgenden Schemas:



Chinazolin.

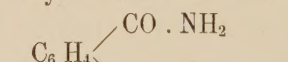
Das erste sauerstoffhaltige, von Weddige dargestellte Chinazolinderivat ist ein

β-Methyl-δ-oxychinazolin



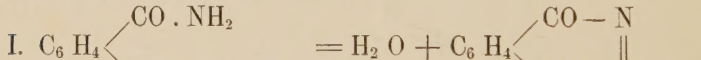
welches durch Wasserabspaltung aus

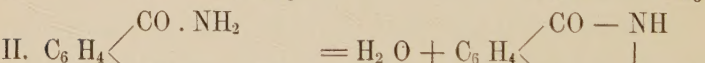
Acetyl-o-amidobenzamid



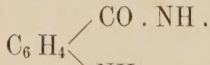
durch Erhitzen auf 230—240° im Ölbade, durch Auflösen in wässerigen Alkalien und Ausfällen mit Salzsäure, oder endlich durch längeres Kochen mit Wasser hervorgeht.

Der Austritt der Elemente des Wassers aus dem Acetyl-o-amidobenzamid lässt sich durch eine der beiden folgenden Gleichungen ausdrücken:

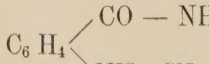
I. 

II. 

Weddige hat nun von den beiden isomeren Methylderivaten des o-Amidobenzamids, dem o-Amidobenzmethylamid,



und dem o-Methylamidobenzamid



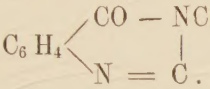
ausgehend, die entsprechenden Acetyl-

[1]) A. Weddige, Journal f. pr. Ch. N. F. 36. 142.

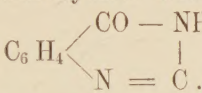
und Anhydroverbindungen dargestellt und diese dann mit dem aus Jodmethyl und dem Kaliumsalz des Anhydroacetyl-o-amidobenzamids dargestellten Methylderivat verglichen.

Die Identität des letzteren mit einem dieser „Methylanhydride" ergab die Stellung des Methyls und dementsprechend auch die des durch Methyl ersetzbaren Wasserstoffatoms im Anhydroacetyl-o-amidobenzamid.

Es ging nun aus den mitgeteilten Versuchen hervor, dass das dem Anhydroacetyl-o-amidobenzamid entstammende Methylderivat identisch ist mit der Verbindung



die Konstitution des Anhydrids kann also durch die Formel

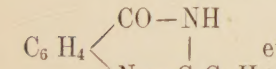


β-Methyl-δ-oxychinazolin

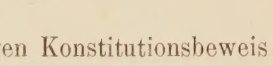
ausgedrückt werden.

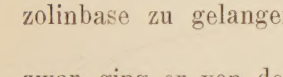
M. Körner hat für ein von ihm dargestelltes

β-Phenyl-δ-oxychinazolin



einen ganz analogen Konstitutionsbeweis geliefert.

Die nächsten Versuche, zu einer sauerstofffreien Chinazolinbase zu gelangen, wurden von Abt[1]) angestellt, und zwar ging er von dem Benzoylenharnstoff  aus, welcher 1869 von Griess[2]) entdeckt worden war.

Griess hatte durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Anthranilsäure ein Äthoxylcyanamidobenzol  und daraus durch Erhitzen mit Salzsäure unter Alkoholabspaltung o-Uramidobenzoyl oder

[1]) Journal f. pr. Ch. N. F. 39. 140.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 2. 415.

Benzoylenharnstoff $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-NH\\ \quad\;\;|\\ NH-CO\end{array}\right.$ erhalten.

Abt verwandelte den Benzoylenharnstoff durch fünffach Chlorphosphor in β-δ-Dichlorchinazolin $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C\,Cl=N\\ \quad\;\;/\\ N=C.Cl.\end{array}\right.$

Dasselbe Produkt entstand auf gleichem Wege aus dem γ-Methylbenzoylenharnstoff:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-N.CH_3\\ \quad\;\;|\\ NH-CO.\end{array}\right.$$

Die Dichlorverbindung geht durch Natriummethylalkoholat in β-δ-Dimethoxylchinazolin

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C\,(OCH_3)=N\\ \qquad\qquad\;\;|\\ N\qquad\quad C\,(OCH_3)\end{array}\right. \quad \text{über,}$$

welches mit dem α-γ-Dimethylbenzoylenharnstoff isomer ist. Schliesslich versuchte Abt noch, das Dichlorchinazolin mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung zu reduzieren, erzielte aber keinen positiven Erfolg.

Versuche, zu sauerstofffreien Chinazolinen zu gelangen, wurden dann von von Niementowsky[1]) wieder aufgenommen. Er studierte die Einwirkung von Säuren resp. deren Anhydride[2]) auf o-Amidobenzylamin,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2\,NH_2\\ \qquad\qquad\\ NH_2\end{array}\right. + H\,COOH = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2-NH\\ \qquad\quad\;\;|\\ N\;=\;CH\end{array}\right. + 2H_2O,$$

eine Darstellungsweise, welche derjenigen der Anhydrobasen analog ist und auch bereits von Leuckart[3]) versucht worden war.

Da jedoch die in dieser Richtung angestellten Versuche an der grossen Schwierigkeit, o-amidierte Benzylamine darzustellen, scheiterte, wählte er einen anderen Weg und ging wie Abt vom Benzoylenharnstoff aus.

Aus der Strukturformel dieses Körpers $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-NH\\ \quad\;\;|\\ NH-CO\end{array}\right.$ geht hervor, dass man ihn als eine Diketoverbindung des

[1]) Journal f. pr. Ch. N. F. 40. 1.
[2]) Journal f. pr. Ch. N. F. 40. 2.
[3]) Ber. d. chem. Ges. 19. 175.

Chinazolins auffassen kann, und somit war es sehr wahrscheinlich, dass er bei der Zinkstaubdestillation ein Chinazolin geben würde, wie Homo-o-phtalimid nach M. Le Blanc[1]) zu Isochinolin reduziert wird.

Indessen erhielt v. Niementowsky weder bei Anwendung der Zinkstaubdestillation noch bei den mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor angestellten Reduktionsversuchen Chinazolinderivate.

Mit der Darstellung sauerstofffreier Chinazoline haben sich ferner Lellmann[2]) und Stickel[3]) beschäftigt; sie wollten zunächst o-Nitrobenzylamin aus Ammoniak und o-Nitrobenzychlorid bei 100° unter Druck erzeugen, bekamen aber fast ausschliesslich tertiäre Base, o-Trinitrotribenzylamin $(C_6H_4 . NO_2 . CH_2)_3 N$, neben Spuren sekundärer Base.

Ebenso ungünstig verlief ein nach Rudolphs[4]) Verfahren angestellter Versuch, da bei der Verseifung des o-Nitrobenzylacetamids nicht o-Nitrobenzylamin, sondern das Acetat des o-Nitrobenzylalkohols erhalten wurde.

Es gelang ihnen jedoch Derivate des o-Nitrobenzylamins zu erhalten und zwar bildete sich aus o-Nitrobenzylchlorid und Anilin

o-Nitrobenzylanilin

$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_6H_5$, aus dem dann durch längeres Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid

Benzoyl-o-nitrobenzylanilin

$$NO_2 . C_6H_4\,CH_2 . N\begin{cases} CO . C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$$ erhalten wurde.

Bei der Reduktion des letzteren in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure glaubten nun Lellmann und Stickel ein Kondensationsprodukt folgender Zusammensetzung gefasst zu haben $C_6H_4\begin{cases} N{=}C . C_6H_5 \\ CH_2{-}N . C_6H_5, \end{cases}$ welches sie

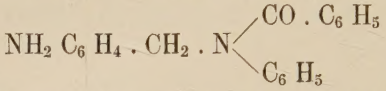
---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 21. 2299.
[2]) [3]) Ber. d. chem. Ges. 19. 1604.
[4]) Ber. d. chem. Ges. 12. 1297.

Phenylbenzylenbenzenylamidin

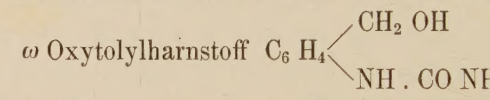
nannten.

Söderbaum und Widmann[1]) wiesen jedoch nach, dass bei dieser Reduktion kein Wasser unter Ringschliessung austritt, und dass das vermeintliche β-γ-Diphenyldihydrochinazolin nichts anderes als o-Amidobenzylbenzoylanilid ist.

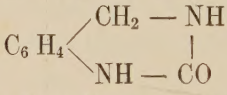


Schliesslich sei hier noch die schöne Methode der beiden genannten schwedischen Forscher zur Gewinnung sauerstoffhaltiger Chinazoline erwähnt.

Durch Einwirkung von o-Amidobenzylalkohol auf Kaliumcyanat und Salzsäure erhielten sie einen Harnstoff,



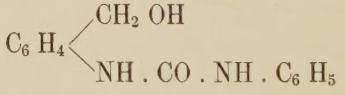
welcher durch Erwärmen seiner salzsauren Lösung und darauf folgendes Übersättigen mit Kalilauge β-Oxydihydrochinazolin



giebt, welches sie Phendihydroacimiazin nennen.

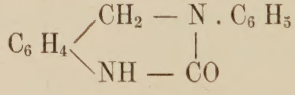
Analog entsteht aus o-Amidobenzylalkohol und Phenylisocyanat ein

ω Oxytolylphenylharnstoff



der mit Kalilauge in ein

β Oxy-γ-phenyldihydrochinazolin



übergeht.

Aus den beiden Sulfoharnstoffen wurden die entsprechenden geschwefelten Chinazoline erhalten.

---

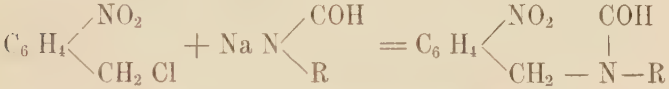
[1]) Ber. d. chem. Ges. 23. 2187.

In einer zweiten Mitteilung haben Söderbaum und Widmann[1]) ihre Methode der Darstellung sauerstoffhaltiger Chinazolinderivate dadurch verbessert, dass es ihnen gelungen ist, aus den Sulfoharnstoffen durch Entschwefelung mit Quecksilberoxyd Oxychinazoline zu bereiten: der Vorzug des neueren Verfahrens besteht darin, dass Senföle, aus denen die Thioharnstoffe gewonnen werden, leichter zugänglich sind als die zur Bereitung der Harnstoffe benutzten Isocyanate.

Die ersten chlor- und sauerstofffreien Chinazoline sind von Paal und Busch[2]) erhalten worden, welche die Einwirkung der Natriumverbindungen des Form- und Acetanilids auf o-Nitrobenzylchlorid untersuchten.

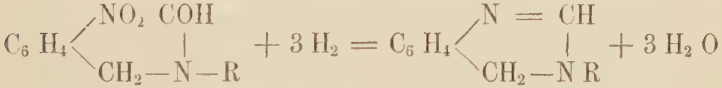
Sie fanden, dass o-Nitrobenzylchlorid nur mit den Natriumverbindungen formylierter Basen glatt reagiert, nicht aber mit denen des Acetanilids, Acetoluids u. s. w.

Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:



$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2Cl\end{cases} + NaN\begin{cases}COH\\R\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2-N(COH)-R\end{cases} + NaCl;\ (R = \text{aromatischer Rest}).$$

Durch Reduktion der so entstandenen o-Nitrobenzylaminderivate bilden sich unter gleichzeitiger Wasserabspaltung und Ringschliessung die γ-substituierten Dihydrochinazoline:



$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2-N(COH)-R\end{cases} + 3H_2 = C_6H_4\begin{cases}N=CH\\CH_2-NR\end{cases} + 3H_2O$$

Es ist bemerkenswert, das bei dieser Methode von Paal und Busch gleichzeitig mit der Reduktion auch die Wasserabspaltung und Ringschliessung eintritt, so dass das reduzierte Zwischenprodukt nicht gefasst werden konnte; bei dem von mir angewandten Verfahren (siehe den praktischen Teil) zur Darstellung sauerstofffreier Chinazoline kann ich nur einen Fall verzeichnen, in welchem eine derartige Ringschliessung gleichzeitig mit der Reduktion erfolgt.

In allen anderen Fällen trat lediglich Reduktion der

[1]) Ber. d. chem. Ges. 22. 2933.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 22. 2683.

Nitro- zur Amidogruppe ein, und die so gewonnenen Amidokörper gingen erst bei der Destillation in Anhydrobasen über.

Nachdem Gabriel[1]) die Darstellung des o-Nitrobenzylamins und des Benzylendiamins $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CH_2\,NH_2\end{matrix}$ kennen gelehrt hat, lag es nahe, diese Basen zur Darstellung von Chinazolinen zu verwerten.

Die damaligen Versuche ergaben nun:

1. dass aus o-Amidobenzylamin und Essigsäureanhydrid lediglich die Diacetylverbindung des Diamins resultiert, und dass

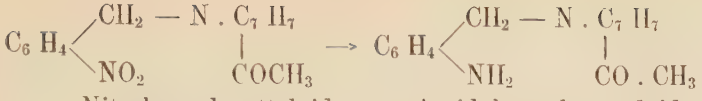
2. o-Nitrobenzylacetamid, wenn man es mit Zinn und Salzsäure in der Wärme reduziert, keine Anhydrobase, sondern unter Abspaltung des Acetyls o-Amidobenzylamin liefert.

In vorliegender Abhandlung habe ich nun die Versuche, das o-Nitrobenzylacetamid zu reduzieren, wieder aufgenommen; es gelang auch unter geeigneten Bedingungen den Austritt der Acetylgruppe zu vermeiden, jedoch erwies sich das Produkt nicht als die erwartete Anhydrobase, sondern lediglich als die dem Nitrokörper entsprechende Verbindung, d. i. o-Amidobenzylacetamid.

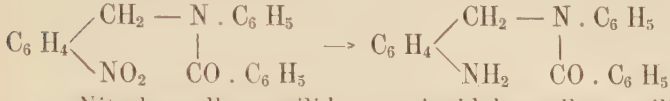
Auch das o-Nitrobenzylbenzamid liess sich unter ganz ähnlichen Bedingungen in o-Amidobenzylbenzamid überführen. Dagegen erhielt ich aus dem o-Nitrobenzylformamid durch Reduktion nicht die Amidoverbindung, sondern direkt die entsprechende Anhydrobase.

Ähnliche Unterschiede, wie ich sie an den Säurederivaten des o-Nitrobenzylamins beobachtet habe, sind nach älteren, vorher besprochenen Versuchen bei der Reduktion der entsprechenden Abkömmlinge des o-Nitrobenzylanilins (—toluidins) wahrgenommen worden; die einen werden nämlich, wie Söderbaum und Widmann[2]) gezeigt haben, bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung unter Kühlung, ähnlich dem o-Nitrobenzylbenzamid, lediglich zu den entsprechenden Amidoverbindungen reduziert:

[1]) Ber. d. chem. Ges. 20. 2230.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 23. 2187.

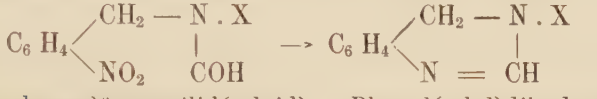


o-Nitrobenzylacettoluid o-Amidobenzylacettoluid.

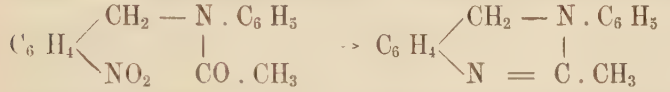


o-Nitrobenzylbenzanilid o-Amidobenzylbenzanilid,

die anderen gehen nach Paal und Busch[2]) bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, ähnlich dem o-Nitrobenzylformamid, direkt in Anhydrobasen über:



o-Nitrobenzylformanilid(toluid) Phenyl(tolyl)dihydrochina-



o-Nitrobenzylacetanilid Phenylmethyldihydrochinazolin.

zolin

Wenn nun auch die beiden monalkylierten o-Benzylendiamine, das o-Amidobenzylbenzamid und o-Amidobenzylacetamid keine Neigung zeigen sich freiwillig zu anhydrisieren, so spalten sie doch, wie noch gezeigt wird, unter dem Einfluss der Wärme Wasser ab; der Verlauf der Reaktion ist jedoch bei beiden Körpern durchaus verschieden.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 22. 2683.

Experimenteller Teil.

I. Ausgangsmaterial: a-Nitrobenzylamin.

Das Ausgangsprodukt für die vorliegende Arbeit ist das o-Nitrobenzylaminchlorhydrat, welches nach Gabriel[1]) aus dem o-Nitrobenzylphtalimid durch Abspaltung von Phtalsäure beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck auf 185—190° erhalten wird.

o-Nitrobenzylphtalimid.

$NO_2\ C_6\ H_4\ CH_2\ N : C_8\ H_4\ O_2$

Die Darstellungsweise des o-Nitrobenzylphtalimids ist folgende: 73 gr Phtalimidkalium werden mit 31,5 gr o-Nitrobenzylchlorid innigst verrieben, das Gemisch in einen vollkommen trockenen Rundkolben locker eingeschüttet und zunächst eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf bringt man den Kolben in ein Ölbad und steigert die Temperatur stündlich um 10°, bis man 160° erreicht hat.

Das erst breiige Gemenge hat sich mittlerweile gelblich gefärbt und bildet am Ende der Reaktion eine harte bröckliche Masse.

Schnelles Erhitzen über 120° muss vermieden werden, da sonst plötzlich eine heftige, von Dampfentwicklung begleitete Reaktion eintritt, und ein schwarzes, völlig unbrauchbares Produkt entsteht.

Die gelbe Reaktionsmasse wird nun auf dem Wasserbade mit Alkohol aufgekocht, wobei sie in ein feines hellgelbes Krystallpulver zerfällt, welches abgesogen so lange mit heissem Alkohol ausgewaschen wird, bis derselbe farblos abläuft.

Mit heissem, etwas Natronlauge enthaltendem Wasser entfernt man dann etwa vorhandenes Phtalimid und das entstandene Chlorkalium.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 20. 2227.

Es bleiben nach dem Trocknen etwa 45 gr (75 %) Phtalimidverbindung vom Schmelzpunkt 217,5—219°, welche zur weiteren Verarbeitung hinreichend rein ist.

Leider hat diese scheinbar so einfache Darstellungsweise des o-Nitrobenzylphtalimids den grossen Übelstand, dass zuweilen trotz vorsichtigen Erwärmens in Folge von Selbsterhitzung eine völlige Zersetzung des Reaktionsgemisches unter Dampfentwicklung und Schwarzfärbung der Masse eintritt, was jedesmal einen erheblichen Verlust an Material und Zeit bedeutet.

Es wurde deshalb einer anderen Methode der Vorzug gegeben, bei welcher zwar die Ausbeute nicht ganz so gut, dagegen die Gefahr der Zersetzung durch innere Überhitzung des Gemisches ausgeschlossen ist.

Ich versuchte dies durch Zusatz eines flüssigen, indifferenten Körpers von genügend hohem Siedepunkte zu erreichen. Zunächst wurde ein solcher Versuch mit Cumol gemacht, dessen Siedepunkt bei 153° liegt.

In einem Rundkölbchen kochte man 10 gr obiger Mischung mit 10 ccm Cumol eine Stunde lang am Rückflusskühler. Die Mischung färbte sich allmählich braun und enthielt in der That die gewünschte Phtalimidverbindung, sie zeigte aber nach einer Stunde noch grosse Mengen unverändertes Phtalimidkalium, welches leicht an den glänzenden weissen Blättchen erkannt wird.

Es scheint also eine Temperatur von 155° noch nicht zu genügen, um eine ausgiebige Umsetzung in einem flüssigen Medium herbeizuführen.

Ein zweiter Versuch wurde mit Nitrobenzol vom Siedepunkte 210° angestellt.

Die Temperatur genügte hier augenscheinlich, um die Umsetzung vollständig zu bewerkstelligen. Durch die oxidierende Wirkung des Nitrobenzols war jedoch die Ausbeute an o-Nitrobenzylphtalimid durch die Bildung grosser Mengen harziger Nebenprodukte so sehr herabgedrückt, dass auch von dieser Methode Abstand genommen werden musste.

Zu einem glücklichen Erfolg führte schliesslich die Anwendung des bei 229° siedenden Benzylcyanids.

10 gr Mischung von o-Nitrobenzylchlorid und Phtalimidkalium werden mit 5 ccm Benzylcyanid in einem Rundkölbchen übergossen und eine halbe Stunde auf 180° im Ölbade erhitzt. Unter Braunfärbung entsteht ein krystallinisch erstarrendes Produkt, welches nach dem Entfernen des Benzylcyanids durch Kochen mit absolutem Alkohol und späteres Auskochen mit Wasser ca. 3,5 gr einer sehr reinen Phtalylverbindung liefert. Es zeigte sich weiter, dass ein vorheriges zweistündiges Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade zur Entfernung jeder Spur von Wasser und darauf folgendem Erhitzen mit Benzylcyanid auf 180° die Ausbeute wesentlich verbessert. Ausserdem wurde das Benzylcyanid nicht mehr durch Auskochen mit absolutem Alkohol entfernt, sondern mit Dampf abgeblasen.

Das übrig bleibende, etwas Harz enthaltende Produkt wird mit Wasser tüchtig ausgewaschen, um alles Chlorkalium zu entfernen, und dann so lange mit heissem Alkohol, bis derselbe farblos abläuft.

Es wurden mit dieser Methode aus 50 gr obiger Mischung 31 gr o-Nitrobenzylphtalimid erhalten, also 70,5 %, während die ältere Methode 90 % Ausbeute gab.

o-Nitrobenzylaminchlorhydrat.

$NO_2\,C_6\,H_4\,.\,CH_2\,.\,NH_2\,.\,HCl.$

Zur Überführung in o-Nitrobenzylaminchlorhydrat erhitzt man 15 gr o-Nitrobenzylphtalimid mit 60 ccm reiner, konzentrierter Salzsäure von der Dichte 1,19 drei Stunden auf 185 — 190° im Schiessrohr. Das Reaktionsprodukt, ein schwach gelb gefärbter Krystallbrei, wird mit kaltem Wasser stark verdünnt und die ausgeschiedene Phtalsäure abfiltriert.

Das auf dem Wasserbade bis zur Krystallhaut eingeengte Filtrat liefert beim Erkalten zolllange, glänzende Nadeln von o-Nitrobenzylaminchlorhydrat

$NO_2\,C_6\,H_4\,.\,CH_2\,.\,NH_2\,.\,HCl,$

welches man bei 100° trocknet. Aus der Mutterlauge wird der weniger reine, geringe Rest des Salzes gewonnen.

Um das Salz vollkommen rein zu erhalten, muss es wiederholt aus Wasser umkrystallisiert werden, da es immer geringe Mengen von Phtalsäure eingeschlossen enthält.

Da dieser Weg, zu dem salzsauren o-Nitrobenzylamin zu gelangen, doch ein ziemlich umständlicher und langwieriger ist, wurde versucht, nach der von Hofmann'schen Methode durch Einwirkung von Ammoniak auf o-Nitrobenzylchlorid das primäre o-Nitrobenzylamin zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, dass sich nur geringe Mengen primäres Amin bilden, hauptsächlich aber sekundäres Amin entsteht. Die genaueren Angaben über diese Versuche befinden sich im Anhange dieser Dissertation.

Zur näheren Charakterisierung des o-Nitrobenzylamins wurde ausser dem von Gabriel[1]) dargestellten Chloroplatinat von der Formel $(C_7 H_8 N_2 O_2)_2 H_2 Pt Cl_6 + 2 H_2 O$ ein Pikrat und ein Harnstoff dargestellt:

o-Nitrobenzylaminpikrat

$NO_2 C_6 H_4 . CH_2 . NH_2 . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH.$

Eine heisse wässerige Lösung von o-Nitrobenzylaminchlorhydrat wurde zu der berechneten Menge einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung gegossen. Beim Erkalten fällt das Pikrat in glänzenden gelben Nädelchen aus, welche bei 206—208° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1714 gr Substanz gaben:
0,2540 gr Kohlensäure und
0,0464 gr Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13} H_{11} N_5 O_9$	
C = 40,94 %	40,50 %
H = 2,86 „	3,00 „

o-Nitrobenzylharnstoff

$NH_2 . CO . NH . CH_2 . C_6 H_4 . NO_2$

Man bringt die äquivalenten Mengen von cyansaurem Kalium und o-Nitrobenzylaminchlorhydrat in wässeriger Lösung zusammen und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Die Bildung des Harnstoffs verläuft sehr schnell, nach kurzer Zeit erstarrt der Inhalt der Schale zu einer weissen, filzigen Krystallmasse. Nach dem Absaugen der Krystalle

[1]) Gabriel, Ber. d. chem. Ges. 20. 2228.

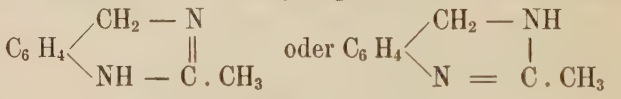
wird das nebenbei gebildete Chlorkalium mit kaltem Wasser ausgewaschen, da der Harnstoff in kaltem Wasser fast vollkommen unlöslich ist. Zur Analyse wurde er aus heissem Wasser umkrystallisiert, aus dem er beim Erkalten in seidenglänzenden, weissen Krystallbüscheln ausfällt. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 150°.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Werte:

0,1220 gr Substanz gaben:
0,2198 gr Kohlensäure und
0,0534 gr Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8 H_9 N_3 O_3$	
C = 49.23 %	49.18 %
H = 4.61 „	4.86 „

Wie am Ende der Einleitung erwähnt ist, hat Gabriel[1]) schon versucht, ob o-Nitrobenzylacetamid bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein Anhydroprodukt von der Form:



Methyldihydrochinazolin

liefert. Seine Versuche führten jedoch nicht zu dem erstrebten Ziele; die Acetylgruppe wurde vielmehr abgespalten, und es resultierte o-Amidobenzylamin.

Die Versuche, auf diese Weise zu einem Chinazolinderivat zu gelangen, sind von mir wieder aufgenommen, und es gelang auch bei geeigneten Reduktionsbedingungen die Abspaltung des Säurerestes zu vermeiden.

II. Säurederivate des o-Nitrobenzylamins und Reduktion derselben.

1. o-Nitrobenzylbenzamid

$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . CO . C_6H_5$

Man erhält diese Verbindung, wenn man eine wässerige Lösung von o-Nitrobenzylaminchlorhydrat (1 Mol.) mit einer

[1]) Gabriel, Ber. d. chem. Ges. 20, 2230.

Lösung von Ätznatron (2 Mol.) nach Zusatz von Benzoylchlorid (1 Mol.) in einem verschlossenen Gefässe so lange heftig schüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid vollständig verschwunden ist. Dabei entsteht eine Emulsion, die bald krystallinisch erstarrt und nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus heissem Alkohol in glänzenden farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 110—112° anschiesst.

Die Analyse des bei 60° getrockneten Körpers ergab folgende Werte:

0,2842 gr Substanz gaben:
0,6792 gr Kohlensäure und
0,1230 gr Wasser.
0,2075 gr Substanz gaben:
20,50 ccm Stickstoff bei
26,5° und 760 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14} H_{12} N_2 O_3$	
C = 65,62 %	65,24 %
H = 4,68 „	4,80 „
N = 10,94 „	10,90 „

2. Reduktion des o-Nitrobenzylbenzamids.

Das so erhaltene o-Nitrobenzylbenzamid wurde mit Zink und Salzsäure in der Kälte reduziert.

Zu diesem Zwecke löst man 6 gr o-Nitrobenzylbenzamid in 50 ccm 96 prozentigen Alkohol auf und fügt, wenn die Lösung nur noch lauwarm ist, 50 ccm Salzsäure von der Dichte 1,13 hinzu, worauf sich die Substanz zum grössten Teil in feinen Kryställchen wieder ausscheidet.

Nun giebt man etwa 10 gr Zinkschnitzel hinzu, setzt den Kolben während der Reaktion in kaltes Wasser und lässt ihn über Nacht stehen. Die über dem ungelösten Zink stehende klare Lösung wird dann abgegossen, mit 150 ccm Wasser verdünnt und die dadurch hervorgerufene milchige Trübung, welche durch ein basisches Zinksalz verursacht ist, durch Zusatz von Salzsäure (10—15 ccm) fast vollkommen zum Verschwinden gebracht.

Die von geringen Harzmengen abfiltrierte Lösung schüttelt man in einem Scheidetrichter mit soviel Natronlauge, dass

die Fällung von Zinkoxyd wieder in Lösung geht, während eine durch feine Öltröpfchen bedingte Trübung bestehen bleibt. Zieht man jetzt die Flüssigkeit mit Äther aus, so bleibt beim Verdunsten der Ätherschicht ein farbloser Syrup (ca. 4 gr), welcher bald zu einer radialfaserigen Masse erstarrt.

Letztere löst sich leicht in Äther, Holzgeist, Alkohol, Chloroform und verdünnten Säuren; wenig in Ligroin und schiesst aus siedendem Benzol in Nadeln an, welche bei 108—109° schmelzen und der Analyse zufolge bestehen aus:

o-Amidobenzylbenzamid

$NH_2 . C_6 H_4 . CH_2 . NH . CO C_6 H_5$

0,2007 gr Substanz gaben:
0,5493 gr Kohlensäure und
0,1163 gr Wasser; und
0,2249 gr Substanz gaben
25,00 ccm Stickstoff bei
26,0° und 761 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14} H_{14} N_2 O$	
C = 74,34 %	74,64 %
H = 6,20 „	6,44 „
N = 12,39 „	12,47 „

3. o-Nitrobenzylacetamid.

$NO_2 . C_6 H_4 . CH_2 . NH . CO . CH_3$

Das o-Nitrobenzylacetamid wurde nach der Vorschrift von Gabriel[1]) dargestellt.

5 gr o-Nitrobenzylaminchlorhydrat werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, 2,5 gr geschmolzenes Natriumacetat hinzugefügt und die Mischung eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wird dann mit Wasser aufgekocht, filtriert und erkalten gelassen.

Die Acetylverbindung scheidet sich in farblosen, bei 97—99° schmelzenden Nadeln ab.

4. Reduktion des o-Nitrobenzylacetamids.

Die Reduktion des o-Nitrobenzylacetamids wurde in analoger Weise wie die des o-Nitrobenzylbenzamids vorgenommen.

[1]) Gabriel, Ber. d. chem. Ges. 20. 2229.

5 gr o-Nitrobenzylacetamid werden in 10 ccm Wasser gelöst. Darauf lässt man den Kolben unter Umschütteln erkalten, giebt 50 ccm Salzsäure von der Dichte 1,13 hinzu, versetzt den entstandenen Krystallbrei, während man den Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser kühlt, mit Zinkstreifen, und lässt das Ganze über Nacht stehen. Die klare Lösung wird dann vom ungelösten Zink abgegossen, mit Natronlauge bis zur Wiederauflösung des ausfallenden Zinkoxyds versetzt und dann mehrmals mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten der Ätherschicht bleiben schneeweisse Krystalle zurück (ca. 2,5 gr), welche aus heissem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkte 112,5° — 113,5° anschiessen, sich leicht in verdünnter Salzsäure lösen, ein krystallisiertes Platinsalz liefern und von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Der neue Körper ist der Analyse zufolge:

o-Amidobenzylacetamid

$NH_2 . C_6 H_4 . CH_2 . NH . CO . CH_3$

0,1734 gr Substanz gaben:
0,4183 gr Kohlensäure und
0,0132 gr Wasser.

Berechnet für: $C_9 H_{12} N_2 O$	Gefunden:
C = 65,86 %	65,77 %
H = 7,33 %	7,60 %

5. o-Nitrobenzylformamid.

$NO_2 . C_6 H_4 . CH_2 . NH . COH.$

Man erhält diese Verbindung, wenn man ein Gemisch von 6 gr o-Nitrobenzylaminchlorhydrat mit 3 gr trockenem Natriumformiat und 18 ccm krystallisierbarer Ameisensäure 1 ½ Stunde am Rückflusskühler kocht und dann die überschüssige Säure durch Erhitzen auf dem Wasserbade verjagt.

Den bräunlichen, von Kochsalzkrystallen durchsetzten Rückstand verrührt man mit kaltem Wasser, wobei ein bräunliches, bald krystallinisch erstarrendes Öl zurückbleibt.

Letzteres wird in kochendem Wasser gelöst, worauf sich beim Erkalten der filtrierten Lösung zunächst die unreineren

bräunlich gefärbten Anteile abscheiden, während später farblose, derbe, glänzende Krystalle anschiessen. Letztere wurden noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem sie analysenrein erhalten wurden. Sie lösen sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, schmelzen bei 88—90° und bestehen aus

o-Nitrobenzylformamid

$NO_2 . C_6 H_4 . CH_2 . NH . COH.$

0,1816 gr Substanz gaben:
0,3563 gr Kohlensäure und
0,0777 gr Wasser.

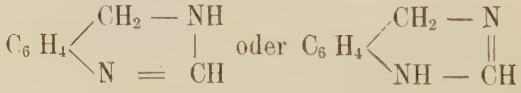
Berechnet für: $C_8 H_8 N_2 O_3$	Gefunden:
C = 53,33 %	53,51 %
H = 4,44 „	4,75 „

6. Reduktion des o-Nitrobenzylformamids.

Die Reduktion der neuen Nitroverbindung wurde in derselben Weise vorgenommen, wie sie früher bei dem Benzoyl und Acetylderivat ausgeführt worden ist. Wie die später folgenden Analysen des Reduktionsproduktes und seiner Derivate jedoch zeigen, ist dasselbe nicht das erwartete o-Amidobenzylformamid:

$$NH_2 . C_6 H_4 . CH_2 . NH . COH,$$

sondern es sind gleichzeitig aus demselben unter Ringschliessung die Elemente eines Moleküls Wassers ausgetreten. Der neue Körper ist



Dihydrochinazolin,

und zwar trifft nach den weiter unten mitgeteilten Konstitutionsbestimmungen offenbar die erste Formel zu.

Man versetzt eine Mischung von 3,5 gr fein gepulvertem o-Nitrobenzylformamid, 50 ccm Wasser und 35 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,13 unter Kühlung mit Zinkschnitzeln, lässt das Ganze stehen bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, und versetzt dann die klare, vom ungelösten Zink abfiltrierte Lösung mit Kalilauge im Über-

schuss. Bei hinlänglicher Menge Kalilauge lösst sich, wie in den früheren analogen Fällen, das Zinkoxyd wieder auf. Hat man aber nicht ganz reine, aus Alkohol umkrystallisierte Nitroverbindung angewandt, so bleibt ein dicker zinkhaltiger Schlamm am Boden des Scheidetrichters zurück, der sich nicht mit Äther ausschütteln lässt und die Ausbeuten ungemein schlecht macht.

Nach der Extraktion der alkalischen Lösung mit Äther erhält man nach dem Verdunsten der Ätherschicht ein schwach gelb gefärbtes Öl.

Bei einem, mit vollkommen reiner Nitroverbindung angestelltem Reduktionsversuche wurde beobachtet, dass ein Teil der Base auf dem ungelöst gebliebenen Zink zu sitzen schien, da dasselbe mit einer öligen Schicht bedeckt war. Mit wenig verdünnter Salzsäure wurde das Öl gelöst und dann nach dem Abfiltrieren der Lösung vom Zink dieselbe mit Natronlauge übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten dieser Ätherlösung erhielt ich ein krystallinisches, festes, basisches Produkt, welches sich bald als identisch mit dem oben beschriebenen schwach gelben Öl erwies, da Spuren dieser Krystalle sofort jenes Öl zu einer festen Krystallmasse erstarren liessen.

Die Krystalle wurden in Benzol gelöst, woraus sie beim Erkalten der Lösung in derben, etwas gelblich gefärbten Krystallen ausfielen.

Sie erweichen bei 115°, schmelzen bei 127°, sind in warmem Wasser leicht löslich und erteilen demselben deutlich alkalische Reaktion.

Da es mir zuerst gar nicht gelingen wollte, diese Base fest zu erhalten, so wurden zunächst einige Salze analysiert.

Die Base löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und diese Lösung giebt beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine Salzmasse, welche sich aus wenig kochendem absolutem Alkohol in kleinen derben Krystallen erhalten lässt.

Letztere haben einer Chlorbestimmung zufolge die Formel:

$C_8 H_8 N_2 HCl$.

0,2329 gr Substanz gaben

0,2300 gr Chlorsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8 H_8 N_2 HCl$	
Cl = 21,07 %	Cl = 21,28 %

Dieses salzsaure Salz erweicht bei 218° und schmilzt bei 222°.

Eine Kohlenwasserstoff- und Stickstoffanalyse dieses Salzes ergab folgende Werte:

0,2050 gr Substanz gaben:
0,4300 gr Kohlensäure und
0,1020 gr Wasser; und
0,2713 gr Substanz gaben:
39,5 ccm Stickstoff bei
19° und 752 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8 H_8 N_2 HCl$	I.	II.
C = 56,97 %	57,20 %	—
H = 5,34 „	5,51 „	—
N = 16,61 „	—	16,60 %

Mit Pikrinsäurelösung erhält man aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats ein schwer lösliches Pikrat:

Dihydrochinazolinpikrat.

$C_8 H_8 N_2 . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH.$

Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol stellt es wohlausgebildete Individuen dar; es erweicht bei 200° und schmilzt bei 215°.

Eine Kohlenwasserstoffanalyse bestätigt die Formel:

0,1770 gr Substanz gaben:
0,3033 gr Kohlensäure und
0,0527 gr Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14} H_{11} N_5 O_7$	
C = 46,54 %	46,73 %
H = 3,05 „	3,31 „

Mit Platinchlorid giebt die Lösung des Chlorhydrats ein schwer lösliches Chloroplatinat $(C_8 H_8 N_2)_2 H_2 Pt Cl_6$, welches nach dem Trocknen bei 100° folgende analytischen Zahlen lieferte:

0,2468 gr Substanz gaben:
0,0892 gr metall. Platin.

0,1675 gr Substanz gaben:
12 ccm Stickstoff bei 18°
und 769 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_8 H_8 N_2)_2 H_2 Pt Cl_6$	
Pt = 28,83 %	Pt = 29,14 %
N = 8,77 %	N = 8,36 %

Mit Kaliumbichromat liefert das Chlorhydrat ein schwer lösliches, schön krystallisierendes Chromat und mit gelbem Blutlaugensalz ein in gelben Kryställchen anschiessendes Ferrocyanat.

Aus den mitgeteilten Analysen geht schon hervor, dass eine sauerstofffreie Base $C_8 H_8 N_2$ bei der Reduktion des o-Nitrobenzylformamids entstanden ist.

Die Analysen der freien Base bestätigten diese Resultate.

0,2054 gr Substanz gaben:
0,5506 gr Kohlensäure und
0,1156 gr Wasser.
0,1707 gr Substanz gaben:
31,5 ccm Stickstoff bei 18° und
752 mm Druck

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8 H_8 N_2$	I	II
C = 72,73 %	73,10 %	—
H = 6,06 „	6,25 „	—
N = 21,21 „	—	21,08 %

An dieser Stelle will ich noch einige Versuche der Reduktion des o-Nitrobenzylformamids anführen, welche mit anderen Reduktionsmitteln angestellt worden sind; wenn auch dabei das gewünschte Resultat nicht erreicht wurde, zeigte sich doch, wie leicht die Säurederivate des o-Nitrobenzylamins den Säurerest abspalten, da in beiden Fällen unter Austritt von Ameisensäure Benzylendiamin gebildet wurde.

Es wurden diese Versuche angestellt, weil der früher erwähnte zinkhaltige Schlamm beim Ausschütteln der alkalischen Zinklösung mit Äther die Ausbeuten an freier Base lange Zeit ungemein herabdrückte und ich deshalb die Reduktion mit Zink und Salzsäure umgehen wollte.

Der erste Versuch wurde mit Zinn und Salzsäure in der Kälte angestellt:

0,5 gr o-Nitrobenzylformamid wurden in 10 ccm konz. Salzsäure gelöst und 5 gr granuliertes Zinn hinzugegeben. Das Ganze blieb einen Tag in der Kälte stehen. Die vom ungelösten Zinn abfiltrierte klare Flüssigkeit verdünnte man mit 50 ccm Wasser und fällte das Zinn in der Wärme mit Schwefelwasserstoff aus. Die auf dem Wasserbade eingedampfte zinnfreie Lösung lieferte ein krümeliges, krystallinisches salzsaures Salz, welches aus Alkohol in farblosen Kryställchen erhalten wurde.

Letztere lieferten kein Chromat wie die Lösung des salzsauren Dihydrochinazolins, sondern die Lösung färbte sich auf Zusatz von Kaliumbichromat schnell schwarz. Mit Pikrinsäurelösung gab sie ein Pikrat, welches durch seinen Schmelzpunkt sich identisch mit dem von Gabriel[1]) dargestellten Benzylendiaminpikrat erwies.

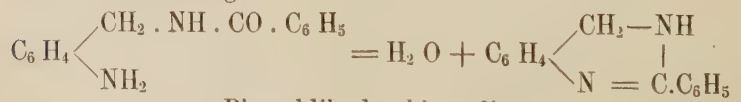
Es ist also die Formylgruppe abgespalten worden.

Eben so ungünstig verlief ein mit Kadmium angestellter Reduktionsversuch; es war dieses Metall gewählt, weil es leicht und vollständig durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung wieder entfernt werden kann.

Da das o-Nitrobenzylformamid bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in der Kälte nicht das erwartete o-Amidobenzylformamid giebt, sondern unter Austritt eines Moleküls Wasser Dihydrochinazolin, so liess sich hoffen, dass aus dem o-Amidobenzylbenzamid und o-Amidobenzylacetamid beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder bei der Destillation unter Wasserabspaltung Derivate dieses Dihydrochinazolins entstehen würden.

7. Destillation des o-Amidobenzylbenzamids.

In der Erwartung, den genannten Körper in der Hitze nach der Gleichung



Phenyldihydrochinazolin

[1]) Gabriel, Ber. d. chem. Ges. 20. 2230.

zerfallen zu sehen, wurde er in einem Fraktionierkölbchen der Destillation unterworfen. In der That ging zuerst Wasser über; dann folgte oberhalb 300° ein gelbes Öl, welches in der Vorlage allmählich zu einer öldurchtränkten Krystallmasse erstarrte. Nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus wenig Holzgeist erhielt man daraus gelbe rhombische Nadeln, welche bei 100—101° unter vorangehendem Erweichen schmelzen und schwach basischen Charakter besitzen.

Sie lösen sich in warmer verdünnter Salzsäure, und aus dieser Lösung scheidet sich durch Zusatz überschüssiger Säure ein farbloses krystallinisches Chlorhydrat ab, welches durch mehr Wasser wieder in Lösung geht. Die wässerige Lösung des Chlorhydrats trübt sich aber beim Erwärmen unter Abscheidung der Base und ebenso wird nach dem Eindampfen der Base mit überschüssiger Salzsäure ein Rückstand erhalten, welcher in Wasser nicht völlig löslich ist.

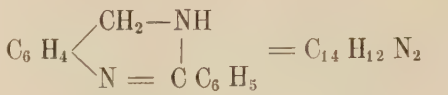
Die Analyse der Base ergab folgende Werte:

0,1743 gr Substanz gaben:
0,5175 gr Kohlensäure und
0,0783 gr Wasser.
0,1744 gr Substanz gaben:
0,5192 gr Kohlensäure und
0,0786 gr Wasser.
0,1803 gr Substanz gaben:
21,6 ccm Stickstoff
bei 15° und 744,2 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{14}H_{12}N_2$	I.	II.	III.
C = 80,77 %	80,97 %	81,19 %	—
H = 5,77 %	4,99 %	5,01 %	—
N = 13,46 %	—	—	13,78

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{14}H_{10}N_2$	I.	II.	III.
C = 80,77 %	80,97 %	81,19 %	—
H = 4,85 %	4,99 %	5,01 %	—
N = 13,59 %	—	—	13,78

Die analytischen Zahlen stimmen also nicht auf das erwartete Phenyldihydrochinazolin:

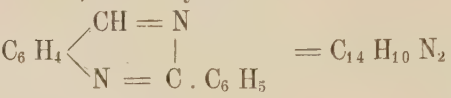


$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-NH\\ |\\ N=C\,C_6H_5\end{cases} = C_{14}H_{12}N_2$$

β-Phenyldihydrochinazolin,

sondern auf das um zwei Wasserstoffatome ärmere.

β-Phenylchinazolin



$$C_6H_4\begin{cases}CH=N\\ |\\ N=C\,.\,C_6H_5\end{cases} = C_{14}H_{10}N_2$$

Dass die neue Verbindung nicht etwa ein höheres Molekül besitzt, als der Formel $C_{14}H_{10}N_2$ entspricht, geht aus zwei nach dem Raoult'schen Verfahren ausgeführten Bestimmungen hervor, von denen die eine in Eisessig-Lösung vorgenommen wurde und für das essigsaure Salz die Zahl 241,1 statt der berechneten 266 gab; die andere wurde in benzolischer Lösung ausgeführt und lieferte die Zahl 187 statt der berechneten 206.

Bei der Bildung des Phenylchinazolins muss aus dem o-Amidobenzylbenzamid nicht blos Wasser, sondern auch Wasserstoff ausgetreten sein:

$$NH_2\,.\,C_7H_6\,.\,NH\,.\,CO\,.\,C_6H_5 = H_2O + H_2 + C_{14}H_{10}N_2$$

Dass Wasser bei der Destillation der Amidverbindung entweicht, ist allerdings bereits erwähnt, dagegen mussten neue Versuche über den Verbleib der beiden Wasserstoffatome angestellt werden, wobei sich folgendes ergab.

Erhitzt man o-Amidobenzylbenzamid (5 gr) in einem Siedeköl̈bchen allmählich über seinen Schmelzpunkt, bis die Schmelze gleichmässig aufwallt, so entweicht nachweislich kein Wasserstoff; dagegen geht gleichzeitig mit dem Wasser ein Öl (A) über, welches erheblich niedriger siedet als das Phenylchinazolin und daher keine wesentlichen Mengen des letzteren enthält, wenn man nicht zu stark erhitzt hatte.

Geht bei unveränderter Flammenhöhe kein Öl mehr über, so wechselt man die Vorlage und gewinnt nun durch stärkeres Erhitzen ein gelbes durchsichtiges Destillat (2.5 gr), welches beim Erkalten zu einer harten Krystallmasse von

Phenylchinazolin erstarrt und nur geringe Mengen flüssig bleibender Bestandteile enthält.

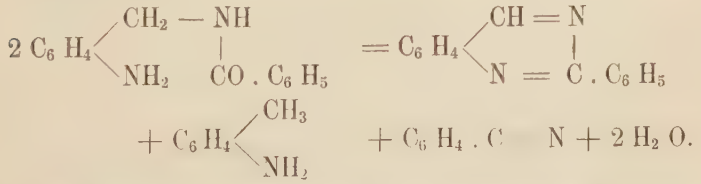
Das Öl (A) besitzt stark aromatischen, süsslichen Geruch und stellt ein Gemenge dar. Beim Übergiessen mit verdünnter Salzsäure geht ein Teil in Lösung, der andere ist säureunlösslich und lässt sich durch Abblasen mit Dampf als farbloses Öl gewinnen, welches an seinem Geruch und durch Überführung in Thiobenzamid als Benzonitril erkannt wurde.

Zur Überführung des Benzonitrils in Thiobenzamid wurde das mit Äther extrahierte Öl in alkoholischem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff übersättigt und das Ganze eine Stunde lang unter Druck im Wasserbade erhitzt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt 115 - 116° als das erwartete Thiobenzamid.

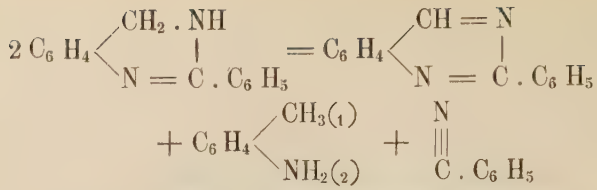
Der in der sauren Lösung enthaltene basische, zweite Bestandteil wurde mit Alkali in Freiheit gesetzt und dann mit Wasserdampf übergetrieben. Das so erhaltene farblose Öl erwies sich durch die Farbenreaktionen: Bläuung mit Schwefelsäure und Chromsäure, Orangefärbung mit Schwefelsäure und Salpetersäure, ferner durch die Überführbarkeit in ein bei 108° schmelzendes Acetylderivat als o-Toluidin.

Die beiden Nebenprodukte Benzonitril und o-Toluidin treten in etwa gleichen Mengen auf.

Für den Zerfall des o-Amidobenzylbenzamids in die vier genannten Produkte ergiebt sich ungezwungen folgende Reaktionsgleichung:



Möglicherweise tritt zunächst nur Wasser und β-Phenyldihydrochinazolin auf und giebt je ein Molekül des letzteren zwei Wasserstoffatome ab, durch welche ein zweites Molekül der Base zu o-Toluidin und Benzonitril reduziert wird:



8. Destillation des o-Amidobenzylacetamids.

Erhitzt man o-Amidobenzylacetamid langsam im Siedekolben, so entweicht unter Schäumen zunächst Wasser und gehen geringe Mengen eines gelblichen Öles über, welche sich in dem übergegangenen Wasser lösen und demselben alkalische Reaktion erteilen. Bei stärkerem Erhitzen destilliert oberhalb 300° bei 302—304° ein zähflüssiger hellgelber Syrup über, welcher selbst nach längerem Stehen keine Anzeichen von Krystallisation zeigte.

Er wurde deshalb in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, wobei eine krystallinische Masse hinterblieb, welche nach dem Umkrystallisieren aus wenig Holzgeist kurze farblose Prismen ergab. Letztere schmelzen noch nicht bei 250°, lösen sich leicht in Wasser, schmecken stark und anhaltend bitter und sind der Analyse zufolge

Salzsaures β-Methyldihydrochinazolin.

$C_9 H_{10} N_2 . H Cl$

0,1882 gr Substanz gaben:
0,4114 gr Kohlensäure und
0,1055 gr Wasser; und
0,1838 gr Substanz gaben:
25,5 ccm Stickstoff bei 26,5° und 761 mm Druck.
0,1490 gr Substanz gaben:
0,1164 gr Chlorsilber und
19,32 % Chlor.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9 H_{11} N_2 Cl$	I	II	III
C = 59,18 %	59,62 %	—	—
H = 6,03 „	6,23 „	—	—
N = 15,34 „	—	15,56 %	—
Cl = 19,45 „	—	—	19,32 %

Die Lösung des salzsauren β-Methyldihydrochinazolins giebt:

1. mit Pikrinsäure ein Pikrat, welches aus heissem Wasser in langen Nadeln anschiesst, bei ca. 180° erweicht und gegen 200° schmilzt;

2. mit Kaliumbichromat ein in feinen rotgelben Nadeln anschiessendes Chromat;

3. mit Platinchlorid ein

Chloroplatinat $(C_9 H_{10} N_2)_2 H_2 Pt Cl_6$

in gelblichen Nadeln, welche bei 100° getrocknet, enthielten 27,57 % Platin.

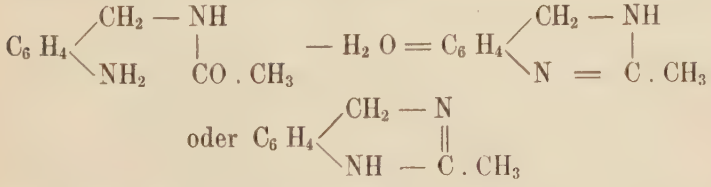
0,4128 gr Substanz hinterliessen 0,1138 gr metallisches Platin.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9 H_{10} N_2)_2 H_2 Pt Cl_6$	
$Pt = 27{,}67\ \%$	$Pt = 27{,}57\ \%$

Das Chloroplatinat schmilzt unter Zersetzung bei etwa 222°.

Giebt man zur Lösung des Chlorhydrats starke Kalilauge, so fällt die Base in Öltröpfchen aus; sie lässt sich mit Äther ausschütteln und bleibt nach dem Verdunsten desselben als farbloses zähes Öl zurück; dasselbe schmeckt stark bitter und löst sich in Wasser. Die Lösung bläut Lakmuspapier und lässt auf Zusatz von Kalilauge die Base wieder ausfallen.

Die neue Base, welche nach der Analyse ihrer Salze die Formel $C_9 H_{10} N_2$ besitzt, unterscheidet sich demnach von dem o-Amidobenzylacetamid $C_9 H_{12} N_2 O$ durch den Mindergehalt der Elemente des Wassers; man kann ihre Entstehung also durch die Gleichung



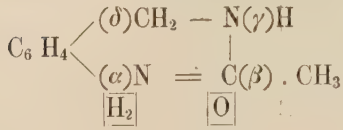
ausdrücken und sie demgemäss

β-Methyldihydrochinazolin

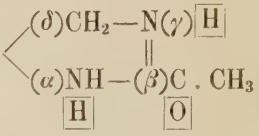
nennen.

III. Untersuchungen über die Konstitution des β-Methyldihydrochinazolins.

Wie schon oben bemerkt ist, kann dem Methyldihydrochinazolin entweder die Formel



oder



I II

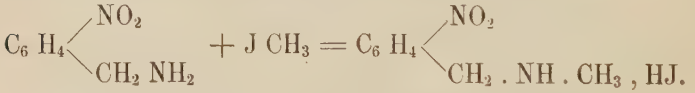
zukommen, je nachdem bei der Destillation des o-Amidobenzylacetamids und der damit verbundenen Ringschliessung beide Wasserstoffatome der Amidogruppe (Form I) oder nur ein Wasserstoffatom der α-Stellung und das in γ-Stellung (Form II) mit dem in β-Stellung befindlichen Sauerstoffatom als Wasser ausgetreten ist.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Methyldihydrochinazolin durch Jodmethyl methyliert und das entstandene Dimethylprodukt mit einem Dimethyldihydrochinazolin bekannter Konstitution verglichen, welches auf folgendem Wege aus Nitrobenzylmethylamin bereitet wurde.

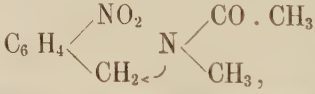
1. Darstellung von o-Nitrobenzylmethylamin und seine Überführung in β-γ-Dimethyldihydrochinazolin.

a) o-Nitrobenzylmethylamin.

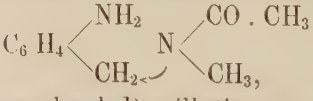
Zuerst wurde versucht, durch Einwirkung von Jodmethyl auf o-Nitrobenzylamin das Jodhydrat des monomethylierten o-Nitrobenzylamins zu erhalten.



Dieses Salz sollte in die Acetylverbindung,

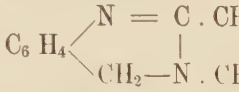


diese durch Reduktion in das o-Amidobenzylmethylacetamid



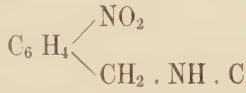
und aus letzterem durch Destillation unter Wasseraustritt ein

Dimethyldihydrochinazolin erzeugt werden, welches nur folgende Form haben konnte:



Leider führten Versuche in dieser Richtung nicht zu dem gewünschten Resultat, da Jodmethyl auf eine ätherische Lösung von o-Nitrobenzylamin in der Kälte überhaupt nicht einwirkt und bei Anwendung einer Temperatur von 100° und erhöhtem Druck nur ein öliges braunes Produkt (A) lieferte, welches allerdings mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung gab, die sich aber durch ihren Schmelzpunkt 97—99° als o-Nitrobenzylacetamid erwies.

Da diese Versuche erfolglos blieben, brachte ich Methylamin mit o-Nitrobenzylchlorid zusammen, um salzsaures o-Nitrobenzylmethylamin



zu erhalten.

Zu dem Ende wurden zunächst 10 gr o-Nitrobenzylchlorid mit 50 ccm 33prozentigem Methylamin im Schiessrohr eingeschlossen und eine Stunde lang auf 100° erhitzt.

Nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes trübte sich der Inhalt der Röhre und an den Wänden schieden sich Krystalle ab. Auf Zusatz von viel Wasser zu der alkoholischen Lösung entstand eine ölige Fällung, die bald krystallinisch erstarrte.

Diese Krystallmasse wurde abfiltriert und aus Methylalkohol in vorzüglich ausgebildeten, grossen Säulen erhalten.

Sie lösen sich nicht in Wasser, schmelzen bei 62—64° und bestehen aus

Di-o-nitrodibenzylmethylamin.

$(NO_2 . C_6 H_4 . CH_2)_2 N CH_3$:

0,2415 gr Substanz gaben:

0,5310 gr Kohlensäure und

0,1061 gr Wasser.

0,3498 gr Substanz gaben:
42 ccm Stickstoff bei 19° und
761 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{15}N_3O_4$	
C = 59,80 %	59,96 %
H = 4,98 „	4,90 „
N = 13,95 „	13,88 „

0,5014 gr Base nehmen
0,0526 gr Salzsäure auf:

Berechnet für:	Gefunden:
$\left(C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_2\end{matrix}\right)_2 N.CH_3.HCl$	
HCl = 10,51 %	HCl = 10,49 %

In der von der tertiären Base abfiltrierten wässerigen Lösung sind neben salzsaurem Methylamin gewisse Mengen der gewünschten sekundären Base erhalten. Man gewinnt sie folgendermassen:

Nach dem Einengen der Lösung auf dem Wasserbade wird Kalihydrat zugesetzt und das Methylamin durch gelindes Erwärmen entfernt. Fügt man nun hinreichend Wasser hinzu, so löst sich die ölig abgeschiedene sekundäre Base auf und kann von geringen Mengen ungelösten tertiären Base abfiltriert werden.

Die sekundäre Base wird dann aus dem eingeengten Filtrat mit Äther extrahiert und bildet nach dem Verdunsten des letzteren ein fast farbloses dickflüssiges Öl, welches mit verdünnter Salzsäure eingedampft 2 gr salzsaures sekundäres Amin lieferte; dagegen waren 6 gr tertiäre Base erhalten worden.

Bei einem erneuten Versuche wurde, um eine grössere Ausbeute an sekundärer Base zu erzielen, ein grosser Überschuss von Methylamin angewandt. 15 gr o-Nitrobenzylchlorid, gelöst in 150 ccm absolutem Alkohol versetzte man mit 45 ccm 33prozentigem Methylamin und erhitzte eine Stunde bei 100° im verschlossenen Gefäss. Die Ausbeute an tertiärer Base betrug nun etwa 4 gr, während 9,5 gr salzsaures sekundäres Amin erhalten wurden.

Aus heissem (98 %) Alkohol lässt sich dieses salzsaure Amin in wohlausgebildeten tafelförmigen Krystallen gewinnen, welche bei 175 – 176,5° schmelzen.

Chlorbestimmung des salzsauren
o-Nitrobenzylmethylamins
$NO_2 . C_6 H_4 . CH_2 . NH . CH_3 . (H Cl)$:
0,2495 gr Substanz gaben:
0,1800 gr Chlorsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8 H_{11} N_2 O_2 Cl$	
$Cl = 17,53\%$	$Cl = 17,84\%$

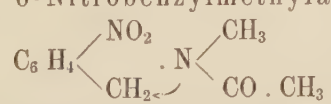
---

b. Acetylierung des salzsauren o-Nitrobenzylmethylamins.

Man kocht 6 gr salzsaures o-Nitrobenzylmethylamin und 3 gr geschmolzenes Natriumacetat mit 12 ccm Essigsäureanhydrid eine Viertelstunde am Rückflusskühler. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit viel Wasser versetzt, wobei sich die Acetylverbindung als braunes Öl abscheidet, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Versuche, diese Krystallmasse umzukrystallisieren, blieben zuerst erfolglos, da der neue Körper in allen Lösungsmitteln ungemein leicht löslich ist. Angewandt wurden: Äthyl-, Methyl- und Amylalkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Aceton.

Schliesslich gelang es, ihn aus siedendem Ligroin schön krystallisiert zu erhalten. 1 gr Acetylverbindung wurde in 100 ccm siedendem Ligroin gelöst. Beim Erkalten setzten sich an den Gefässwänden glänzende, weisse Krystallflitter an, welche nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Luftpumpenexsiccator über Schwefelsäure bei 57—58° schmolzen. In der Mutterlauge blieb fast nichts gelöst.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung erwies den Körper als
o-Nitrobenzylmethylacetamid.



0,1584 gr Substanz gaben:
0,3336 gr Kohlensäure und
0,0841 gr Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}\ H_{12}\ N_2\ O_3$	
C = 57,70 %	57,45 %
H = 5,77 %	5,90 %

---

c. Reduktion des o-Nitrobenzylmethylacetamids.

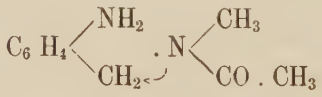
Die Reduktion wurde analog derjenigen des o-Nitrobenzylacetamids vorgenommen.

Man versetzt je ein Gramm Acetylverbindung mit 15 ccm Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure und trägt Zinkstreifen ein. Während der Wasserstoffentwicklung löst sich die Acetylverbindung auf, und nach dem Aufhören der Reaktion kann man die über dem ungelösten Zink stehende Lösung klar abgiessen. Bei hinreichendem Zusatz von Natronlauge zu dem Filtrat löst sich alles Zinkoxyd auf und die neue Base scheidet sich in gelben Öltröpfchen ab, welche mit Äther wiederholt ausgeschüttelt werden.

Nach dem Verdunsten der Ätherschicht bleibt die Base als schwach gelb gefärbtes, zähes Öl zurück und erstarrt nach kurzem Stehen zu einer festen Krystallmasse.

Die Krystalle wurden aus Äther umkrystallisiert und daraus als feines Krystallpulver vom Schmelzpunkt 94—95° erhalten; sie sind

o-Amidobenzylmethylacetamid.



I. 0,2970 gr Substanz gaben:
0,7294 gr Kohlensäure und
0,2106 gr Wasser.
II. 0,2718 gr Substanz gaben:
0,6687 gr Kohlensäure und
0,2001 gr Wasser.
III. 0,2490 gr Substanz gaben:
33,5 ccm Stickstoff bei
21,5° und 773,5 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{10} H_{14} N_2 O$	I	II	III
C = 67,31 %	67,00 %	67,10 %	—
H = 7,86 „	7,87 „	8,17 „	—
N = 15,73 „	—	—	15,63 %

d. Destillation des o-Amidobenzylmethylacetamids.

Die Substanz wird in einem Siedekölbchen über einer kleinen Flamme zum gelinden Sieden erhitzt.

Dabei beobachtet man andauernd eine Abscheidung von Wasser, welches sich an den oberen, kälteren Stellen des Kölbchens niederschlägt und durch einen mit Filtrierpapier umwickelten Glasstab entfernt wird.

Inzwischen färbt sich die Schmelze gelb bis braun. Hat die Wasserabscheidung vollkommen aufgehört, so erhitzt man stärker. Die Flüssigkeit siedet dann ruhig ohne Aufschäumen, und es geht bei 300 – 305° ein hellgelbes Öl über, welches beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrt und den charakteristischen Chinazolingeruch besitzt.

Dieses krystallisierte Destillationsprodukt wurde aus Äther umkrystallisiert, aus dem es in feinen weissen Nädelchen ausfiel, welche gegen 70° erweichten und bei 75—77° schmolzen.

Die neue Verbindung ist in Wasser löslich, hat deutlich basischen Charakter und sehr bittern Geschmack.

Die Lösung ihres salzsauren Salzes giebt ein Pikrat, ein Chloroplatinat und ein Chromat; alle krystallisieren sehr schön.

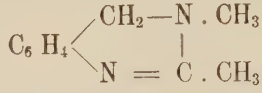
Kohlenwasserstoffanalyse der neuen Base:

0,1493 gr Substanz gaben:
0,4125 gr Kohlensäure und
0,1060 gr Wasser.
0,1999 gr Substanz gaben:
30,00 ccm Stickstoff bei
18° und 771 mm Druck.

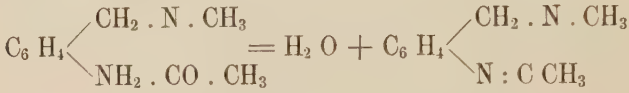
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{12}N_2$	I	II
C = 75,00 %	75,35 %	—
H = 7,50 „	7,88 „	—
N = 17,50 „	—	17,57 %

Der neue Körper ist also das erwartete

β-γ-Dimethyldihydrochinazolin



welches aus dem o-Amidobenzylmethylacetamid in folgender Weise hervorgegangen ist:



---

e. Methylierung des β-Methylchinazolins.

Wie oben bemerkt worden ist, handelte es sich nun darum, festzustellen, ob dieses Dimethyldihydrochinazolin mit dem durch Methylierung des oben beschriebenen Methylchinazolins gewinnbaren Dimethylchinazolin identisch oder von ihm verschieden wäre.

Man brachte deshalb eine ätherische Lösung von β-Methyldihydrochinazolin mit Jodmethyl zusammen; nach kurzer Zeit trübte sich die Mischung und das jodwasserstoffsaure Dimethyldihydrochinazolin fiel aus. Es bildet weisse Nädelchen, die in Wasser leicht löslich sind. Setzt man zu der wässerigen Lösung des Jodmethylates Kalilauge, so scheidet sich eine Base als hellgelbes Öl ab, welches auf Zusatz von Spuren des festen, aus der sekundären Base gewonnenen Dimethyldihydrochinazolins sehr bald krystallinisch erstarrt.

Dieses Verhalten machte es schon sehr wahrscheinlich, dass die beiden Dimethyldihydrochinazoline identisch sind.

Es wurde nun die mit Kalilauge aus dem jodwasserstoffsauren Salz freigemachte erstarrte Base aus Äther umkrystallisiert und ebenso wie die aus dem sekundären Amin erhaltene Dimethyldihydrochinazolinbase in feinen, weissen Krystallnadeln erhalten.

Beide Produkte erweichen nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Luftpumpenexsiccator bei 70° und schmelzen bei 75—77°.

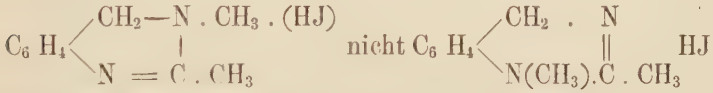
Ausserdem wurde von beiden ein gut krystallisierendes Pikrat erhalten.

Beide Pikrate stimmen in ihren Schmelzpunkten genau überein; nach dem Trocknen bei 100° sintern beide bei 210° und schmelzen bei 215—217°.

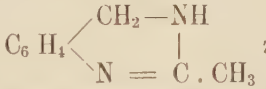
Die Chromate beider Basen schmelzen überhaupt nicht, und die Chlorplatinate so hoch, dass ihre Schmelzpunkte nicht bestimmt werden konnten, da sie bei 270° noch fest blieben.

Durch die angeführten Daten ist die Identität der beiden Dimethyldihydrochinazoline wohl genügend festgestellt.

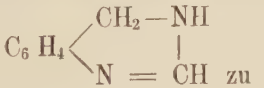
Es kommt also dem aus dem β-Methyldihydrochinazolin und Jodmethyl dargestellten jodwasserstoffsauren Salz folgende Formel:



also dem β-Methyldihydrochinazolin die Formel:



Folglich sind bei der Destillation des o-Amidobenzylacetamids die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe mit dem Sauerstoff des Acetyls als Wasser ausgetreten; man ist daher wohl berechtigt, anzunehmen, dass auch bei der Reduktion des o-Nitrobenzylformamids und der gleichzeitig erfolgenden Ringschliessung der Austritt der Wasserstoffatome mit dem Sauerstoff der Formylgruppe sich in analoger Weise vollzogen hat, und das demnach dem Dihydrochinazolin die bereits oben benutzte Konstitutionsformel:



zu ertheilen ist.

Anhang.

Über die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf o-Nitrobenzylchlorid.

Bei den Versuchen, das primäre Amin $C_6H_4 . NO_2 . CH_2NH_2$ o-Nitrobenzylamin nach der v. Hofmann'schen Methode durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf o-Nitrobenzylchlorid zu gewinnen, zeigte es sich, dass dasselbe nur in kleinen Mengen entsteht, während hauptsächlich sekundäres Diorthonitrodibenzylamin gebildet wird.

Es wurden 10 gr o-Nitrobenzylchlorid in 100 ccm alkoholischem Ammoniak gelöst und in einer verschlossenen Flasche 10 Tage stehen gelassen.

Schon am zweiten Tage schieden sich am Boden des Gefässes glänzende gelbe Krystallflitter aus. Nach 10 Tagen war alles Chlorid umgesetzt. Die über den ausgeschiedenen Krystallen (5,5 gr) stehende klare Lösung wurde abgesaugt und auf dem Wasserbade eingedampft. Sie lieferte eine bräunlich gefärbte Krystallmasse (4,2 gr) von eigenartigem Geruch. Diese Krystalle wurden mit Wasser aufgekocht, wobei sie sich zum grössten Teil lösten, die Lösung erkalten gelassen und filtriert. Aus dieser Lösung erhält man durch Eindampfen bis zur Krystallhaut lange weisse Nadeln, die nach dem Extrahieren mit absolutem Alkohol zur Trennung von dem beigemengten Salmiak und Abdampfen der alkoholischen Lösung schöne weisse Krystallnadeln von salzsaurem primären Amin (ca. 2,0 gr) hinterlassen. Die gelben vorher erwähnten Krystalle stellen das sekundäre Amin, Di-o-nitrodibenzylamin, dar. Sie werden mit viel Wasser von dem anhaftenden Salmiak befreit und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sehr schön ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 99—100° anschiessen.

Nach den Analysen sind sie

Di-o-nitrodibenzylamin

$(NO_2 . C_6 H_4 . CH_2)_2 NH$.

0,3296 gr Substanz gaben:
0,7100 gr Kohlensäure und
0,1400 gr Wasser; und
0,1902 gr Substanz gaben:
25 ccm Stickstoff bei 26,5°
und 760 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14} H_{13} N_3 O_4$	I	II
C = 58,53 %	58,70 %	—
H = 4,50 „	4,70 „	—
N = 14,60 „	—	14,64 %

Das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz dargestellt, sind sehr schwer löslich in Wasser.

Ersteres ($NO_2 C_6 H_4 CH_2)_2 NH . H Cl$) schmilzt über 220° unter partieller Verkohlung; eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1970 gr gaben 0,0870 gr Chlorsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14} H_{13} N_3 O_4 . H Cl$	
Cl = 10,90 %	Cl = 10,91 %

Das Chloroplatinat ($(C_{14} H_{13} N_3 N_4)_2 H_2 Pt Cl_6$) krystallisiert in kleinen hochgelben Nädelchen, welche, ohne zu schmelzen, verkohlen:

0,2180 gr Substanz gaben:
0,0442 gr metallisches Platin.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14} H_{13} N_3 O_4)_2 H_2 Pt Cl_6$	
Pt = 20,00 %	Pt = 20,27 %

Wir kennen also jetzt im Ganzen drei Dinitrodibenzylamine $(NO_2 . C_6 H_4 . CH_2)_2 NH$: die o-Verbindung vom Schmelzpunkte 99—100°, die p-Verbindung vom Schmelzpunkte 93° und eine dritte[1]), welche über 100° schmilzt; letztere dürfte der Metareihe angehören.

[1]) Beilstein 1888 II. pag. 354.

Nitrosodi-o-nitrodibenzylamin

$(NO_2 . C_6 H_4 CH_2)_2 N . NO.$

Durch Einleiten von salpetriger Säure in die Eisessiglösung des Di-o-nitrodibenzylamins wurde eine in glänzenden weissen Nadeln krystallisierende Nitrosoverbindung erhalten. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser, in dem sie vollkommen unlöslich ist, schmolz sie bei 120°. Eine Kohlenwasserstoffanalyse ergab folgende Werte:

0,2506 gr Substanz gaben:
0,4880 gr Kohlensäure und
0,0870 gr Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_7 H_6 NO_2)_2 . N . NO$	
C = 53,16 %	53,07 %
H = 3,79 „	3,85 „

Reduktion des Di-o-nitrodibenzylamins.

5 gr reines, sekundäres Amin werden in 100 ccm Alkohol gelöst, darauf 100 ccm konzentrierte Salzsäure und Zinkschnitzel zugesetzt. Während der Reaktion kühlt man den Kolben mit Wasser. Nach 6 Stunden wird vom ungelösten Zink abfiltriert und die Base durch überschüssige Kalilauge bis zur Wiederauflösung des Zinkoxydsin Freiheit gesetzt.

Auf 10 ccm zinkhaltige Lösung kommen 30 ccm Kalilauge. Die Base scheidet sich in roten Öltröpfchen ab, welche durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther und Verdunsten der abgehobenen Ätherschicht als gelbes Öl erhalten werden, welches jedoch erst nach längerem Stehen nur unvollkommen krystallisiert und deshalb in dieser Form nicht zur Analyse zu verwenden ist. Die fest gewordenen Anteile schmelzen bei 60—61.

Salzsaures Di-o-amidodibenzylamin.

$(NH_2 . C_6 H_4 CH_2)_2 NH . (H Cl)_3$

Das salzsaure Salz des Di-o-amidodibenzylamins wurde aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem es beim Erkalten in kleinen weissen Kryställchen ausfällt, welche bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, verkohlen. Nach einer

Chlorbestimmung hat der Körper folgende Zusammensetzung:

$(C_{14} H_{17} N_3) (H Cl)_3$

0,1986 gr Substanz gaben:

0,2540 gr Chlorsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14} H_{17} N_3) (HCl)_3$	
$Cl = 31{,}64\ \%$	$Cl = 31{,}63\ \%$.

Reduktion des Nitrosodi-o-nitrodibenzylamins.

$C_{14} H_{12} N_4 O_5$.

3 gr reines Nitrosodi-o-nitrodibenzylamin werden allmählich in 30 ccm siedende konzentrierte Salzsäure und 10 gr Zinn eingetragen. Unter heftigem Aufschäumen der Flüssigkeit löst sich die Nitrosoverbindung und man erhält schliesslich eine gelb gefärbte, klare Lösung, die noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Dann wird vom ungelöst gebliebenen Zinn abfiltriert, stark mit Wasser verdünnt und die Lösung in der Hitze mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelzinns dampft man das zinnfreie Filtrat auf dem Wasserbade stark ein. Leider gelang es nicht, ein krystallisiertes salzsaures Salz zu erhalten; ebensowenig konnte ein Platinsalz dargestellt werden. Denn nur bei Anwendung ganz konzentrierter Platinchloridlösung bekommt man eine Fällung, welche aber zum grössten Teil verharzt. Goldchlorid giebt auch kein Salz, da Goldabscheidung eintritt.

Es musste daher von der weiteren Untersuchung des Reduktionsproduktes Abstand genommen werden, zumal da auch die mit Kalilauge aus der Lösung des salzsauren Salzes freigemachte Base nach dem Ausschütteln mit Äther nur als gelbe, nicht erstarrende Öltropfen erhalten wurde.

Vorstehende Untersuchung wurde während des Sommer-Semesters 1890 und des Winter-Semesters 1890/91 im Berliner I. Chem. Univ.-Laboratorium ausgeführt; dem Leiter desselben, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. von Hofmann, sowie Herrn Prof. Dr. S. Gabriel bin ich zu bestem Danke verpflichtet.

THESEN.

I.

Das Gesetz der konstanten Atomwärmen gewährt uns ein Mittel, die Atomgewichte nicht nur von allen festen, sondern auch von manchen flüssigen und gasförmigen Elementen zu bestimmen.

II.

Die Eigenschaften der Elemente befinden sich in periodischer Abhängigkeit von ihren Atomgewichten.

III.

Von den Philosophen des Altertums steht Demokrit in seiner Auffassung über die Zusammensetzung der Materie unsern heutigen Anschauungen am nächsten.

VITA.

Natus sum Robertus Jansen Rhenanus in oppido, quod Duesseldorf appellatur die I. mensis Julii anni MDCCCLXVI, matre Luisa e gente Siebke, patre Josepho, quos adhuc vivos deus benignus mihi servavit. Fidem profiteor evangelicam.

Puer nonum annum agens prima eruditione imbutus gymnasium reale Duesseldorfense adii.

Quod cum per decem annos frequentassem, maturitatis testimonium adeptus per octo semestria in universitate Berolinense studiis me dedi philosophicis, chemicis, physicis. Docuerunt me viri illustrissimi: Dilthey, Du Bois Raymond, Freund, Gabriel, de Hofmann, Kundt, Landolt, Liebermann, Rammelsberg, Schotten, Tiemann, Wesendonk.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.